

---

## Verwendung von Alkencarbonsäure-N-alkylamiden als Aromastoffe

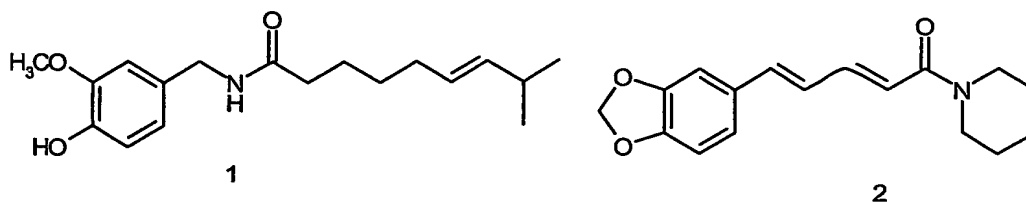
---

Die Erfindung beschreibt die Verwendung von Alkencarbonsäure-*N*-alkylamiden und deren Stereoisomeren als intensive Scharfstoffe und Aromastoffe, bevorzugt in der Ernährung, der Mundhygiene oder dem Genuss dienenden Zubereitungen. Ferner betrifft die Erfindung der Ernährung, der Mundhygiene oder dem Genuss dienende Zubereitungen,  
5       enthaltend die erfindungsgemäßen Alkencarbonsäure-*N*-alkylamide.

Capsaicin                               [N-(4-Hydroxy-3-methoxybenzyl)-8-methyl-(6*E*)-nonensäureamid, Formel (1)] und andere Capsaicinoide sind als scharf schmeckende und wärmeerzeugende Aromastoffe aus verschiedenen Capsicum-Arten, insbesondere Chili, schon seit 1871 bekannt. Unter wärmeerzeugenden Stoffen bzw. Stoffen mit einem wärmeerzeugenden Effekt werden solche verstanden, die sensorisch einen Wärmeeindruck hervorrufen. Bei entsprechend geringer Dosierung der Capsaicinoide (der Schwellenwert liegt bei einer Verdünnung von ca. 1:10<sup>5</sup>) wird nur eine  
10       angenehme, neutrale Schärfe und ein Wärmegefühl im Mund  
15       wahrgenommen. Problematisch ist bei Capsaicin die hohe akute Toxizität

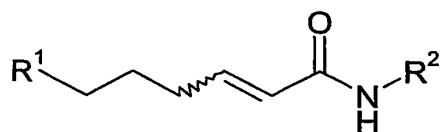
- 2 -

- (LD<sub>50</sub> (Maus oral) 47 mg), die die Anwendbarkeit bei der Zubereitung erschwert, sowie die bei häufiger Anwendung und Überdosierung auftretende chron. Gastritis, Nieren- und Leberschädigung (Römpp Lexikon Naturstoffchemie, Thieme 1997, S. 109). Somit besteht trotz der guten
- 5 sensorischen Eigenschaften ein Bedarf an weniger problematischen Scharfstoffen. Das im weißen Pfeffer vorkommende Piperin (1-Piperoylpiperidin, Formel (2),) verursacht zwar auch einen scharfen Eindruck (Römpp Lexikon Naturstoffchemie, Thieme 1997, S. 500), zeigt aber im Vergleich zu Capsaicin eine relative Schärfe von nur ca. 1 %.
- 10 Darüber hinaus besitzt Piperin einen intensiven Eigengeschmack, der an Pfeffer erinnert, so dass die Anwendung in vielen Zubereitungen nur beschränkt erfolgen kann.



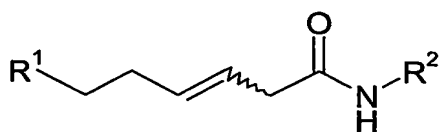
- 15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Stoffe mit einem scharfen, kribbelnden, mundwässernden und/oder wärmeerzeugenden Effekt sowie einem ansonsten relativ neutralen Aromaprofil zu identifizieren, die als Aromastoffe in der Ernährung oder dem Genuss dienenden Zubereitungen verwendet werden können.
- 20 Die Erfindung löst die gestellte Aufgabe durch die Verwendung eines Alkencarbonsäure-N-alkylamids der Formel

- 3 -



(3a)

oder



(3b)

5

oder einer Mischung aus zwei oder mehr Verbindungen der Formel (3a)  
und/oder (3b)

wobei jeweils

R<sup>1</sup> einen Alkylrest darstellt,

10 und

R<sup>2</sup> einen Niederalkylrest darstellt,

als (i) Scharfstoff und/oder (ii) zur Erzeugung eines Gefühls von Wärme  
beim Verzehr unabhängig von der Temperatur des Alkencarbonsäure-N-  
alkylamids und/oder (iii) zur Verstärkung des Geschmacks von Ethanol  
15 und/oder (iv) zur Imitierung des Geschmacks von Ethanol und/oder (v) zur

- 4 -

Induzierung des Speichelflusses insbesondere zur Verwendung in der Ernährung, der Mundhygiene oder dem Genuss dienenden Zubereitung.

Die geschlängelte Linie in den Formeln (3a) und (3b) bedeutet dabei, dass die zugehörige Doppelbindung E- oder Z-konfiguriert ist. Die Verbindungen der Formeln (3a) und (3b) können im Falle des Vorhandenseins asymmetrischer Kohlenstoffatome als reine Enantiomere und/oder Diastereomere oder als Mischungen derselben vorliegen. Ein Alkylrest im Sinne der Erfindung sind lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wobei die folgenden Gruppen bevorzugt sind: Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl- und Hexyl-.

Ein Niederalkylrest im Sinne der Erfindung sind lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wobei die folgenden Gruppen bevorzugt sind: Methyl-, Ethyl-, Propyl-, 2-Propyl-, Cyclopropyl-, Butyl-, 2-Butyl-, 3-Methylpropyl- (d.h. Isobutyl-), Cyclobutyl, 1- oder 2-Methylcyclopropyl, 2-Methylpropyl-, Pentyl-, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methylbutyl-, 3-Methylbutyl-, Cyclopentyl- und 1-, 2- oder 3-Methylcyclobutyl-, insbesondere aber Isobutyl oder 2-Methylbutyl.

Zwar ist bereits bekannt, dass einige Fettsäureisobutylamide („Alkamide“) trigeminale Reize wie lokale Betäubung, Schärfe oder Kribbeln in der Mundhöhle oder auf der Haut und Schleimhäuten verursachen können. Das den Verbindungen der Formel (3a) und (3b) strukturell noch recht ähnliche Pellitorin (2*E*,4*E*-Decadiensäure-*N*-isobutylamid) zeigt allerdings hauptsächlich einen betäubenden Effekt (vgl. H.C.F. Su und R. Horvat, J. Agric. Food Chem. Jhrg. 1981, Bd. 29, Seiten 115-118), der zudem verzögert eintritt. Für das ebenfalls bekannte 2*E*,4*Z*-Decadiensäure-*N*-isobutylamid wurden bisher keine sensorischen Daten beschrieben. In einer nicht näher ausgeführten Studie (B. Bryant und I. Mezone, in ACS Symposium Series, Bd. 825, Chemistry of Taste, P. Given und D. Paredes, Hrsg., Bd. 825, American Chemical Society 2002, S. 202-212) wurde gezeigt, dass 2*E*-Decensäure-*N*-isobutylamid im Gegensatz zu den 2,4-

- 5 -

Alkadiensäureamiden keinen scharfen Eindruck vermittelt (weitere sensorische Daten wurden nicht veröffentlicht). In einer Studie an 2E-Tetradecensäure-N-isobutylamid wurde ebenfalls keine Schärfe in den getesteten Konzentrationen festgestellt (H. Shibuya et al., *Chem. Pharm. Bull.*, Jhrg. 1992, Band 40, 2325-2330).

Überraschend und für den Fachmann nicht voraussehbar war daher, dass die erfindungsgemäß einzusetzenden Alkencarbonsäure-N-alkylamide bei der sensorischen Untersuchung einen etwas verzögert einsetzenden, scharfen, vor allem aber warmen, zum Teil leicht betäubenden, teilweise auch kribbelnden oder als (englisch) Tingling beschriebenen Geschmackseindruck hervorrufen sowie teilweise speichelfördernd sind, die sensorischen Eindrücke bei höheren Einsatzkonzentrationen relativ stark sind und relativ lange anhalten. Dabei sind weitere sensorische Eindrücke zu erkennen, die das Profil abrunden, so dass die Verbindungen der Formel (3a) und (3b) (sowie deren Mischungen) hervorragend als Aromastoffe (für die genannten Zwecke) eingesetzt werden können.

Einige der Verbindungen der Formel 3a sind bekannt: so wurde 2E-Decensäure-N-isobutylamid in *Piper guineense*, einer in Nigeria als Gewürz verwendeten Pflanze gefunden (S. K. Adesina, A. S. Adebayo, S. K. O. Adesina und R. Groening, *Pharmazie* 2002, 57 (9), 622-627).

3E-Decensäure-N-isobutylamid wurde früher schon einmal hergestellt und charakterisiert (vgl. *Journal of the Indian Chemical Society*, Bd. 14, Jhrg. 1937, Seiten 421 und 424 bzw. Beilstein Referenz-Nr. 1778318).

Besonders bevorzugt sind die folgenden Alkencarbonsäure-N-alkylamide:

- 25 2E-Decensäure-N-isobutylamid
- 2Z-Decensäure-N-isobutylamid
- 2E-Decensäure-N-(2-methylbutyl)amid
- 3E-Decensäure-N-isobutylamid

- 6 -

### 3E-Nonensäure-N-isobutylamid

sowie deren Mischungen. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Zubereitungen, Halbfertigwaren und Riech-, Aroma- und Geschmackstoffkompositionen, enthaltend die erfindungsgemäßen  
5 Alkencarbonsäure-N-alkylamide. Siehe dazu unten.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Alkencarbonsäure-N-alkylamide (oder deren Mischungen) können auch in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen zur Erzeugung eines Gefühls von Wärme auf der Haut verwendet werden.

10 In einer besonders bevorzugten Ausführung der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Alkencarbonsäure-N-alkylamide (oder deren Mischungen) in Kombination mit anderen scharf schmeckenden und/oder ein Gefühl von Wärme erzeugenden und/oder Speichelfluss induzierenden Substanzen oder (insbesondere) scharf schmeckenden und/oder  
15 Speichelfluss induzierenden pflanzlichen Extrakten verwendet. Auf diese Weise kann ein besonders abgerundetes sensorisches Profil erreicht werden. Insbesondere die Kombination der erfindungsgemäß einzusetzenden Alkencarbonsäure-N-alkylamide mit einem scharf schmeckenden und/oder Speichelfluss induzierenden pflanzlichen Extrakt  
20 in einem Verhältnis von 0,01 zu 1 bis 100 zu 1, bevorzugt 0,1 zu 1 bis 10 zu 1 erzeugt ein angenehmes sensorisches Profil.

Andere, zur Kombination geeignete scharf schmeckende und/oder ein Gefühl von Wärme erzeugende Substanzen sind hierbei z.B. : Capsaicin, Dihydrocapsaicin, Gingerole, Paradole, Shogaole, Piperin, Carbonsäure-N-  
25 vanillylamide, insbesondere Nonensäure-N-vanillylamid, Pellitorin oder Spilanthol, 2-Nonensäure-N-4-hydroxy-3-methoxyphenylamid, Alkylether von 4-Hydroxy-3-methoxybenzylalkohol, insbesondere 4-Hydroxy-3-methoxybenzyl-n-butylether, Alkylether von 4-Acyloxy-3-methoxybenzylalkohol, insbesondere 4-Acetyloxy-3-methoxybenzyl-n-butyl-

- 7 -

ether und 4-Acetyloxy-3-methoxybenzyl-n-hexylether, Alkylether von 3-Hydroxy-4-methoxybenzylalkohol, Alkylether von 3,4-Dimethoxybenzylalkohol, Alkylether von 3-Ethoxy-4-hydroxybenzylalkohol, Alkylether von 3,4-Methylenedioxybenzylalkohol, (4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)essigsäureamide, insbesondere (4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)essigsäure-N-n-octylamid, Vanillomandelsäurealkylamide, Ferulasäure-phenethylamide, Nicotinaldehyd, Methylnicotinat, Propylnicotinat, 2-Butoxyethylnicotinat, Benzylnicotinat, 1-Acetoxychavicol, Polygodial und Isodrimeninol.

10 Zur Kombination geeignete scharf schmeckende pflanzliche Extrakte sind alle für die Ernährung geeigneten pflanzlichen Extrakte, die einen scharfen und/oder warmen sensorischen Eindruck hervorrufen. Bevorzugt als pflanzliche Extrakte sind insoweit beispielsweise Pfefferextrakt (*Piper* spp., insbesondere *Piper nigrum*), Wasserpfefferextrakt (*Polygonum* spp., insbesondere *Polygonum hydropiper*), Extrakte aus *Allium* spp. 15 (insbesondere Zwiebel und Knoblauchextrakte), Extrakte aus Rettich (*Raphanus* spp.), Meerrettichextrakte (*Cochlearia armoracia*), Extrakte aus schwarzem (*Brassica nigra*), wildem oder gelbem Senf (*Sinapis* spp., insbesondere *Sinapis arvensis* und *Sinapis alba*), Bertramwurzel-Extrakte 20 (*Ancylus* spp., insbesondere *Anacyclus pyrethrum* L.), Sonnenhutextrakte (*Echinaceae* spp.), Extrakte aus Szechuan-Pfeffer (*Zanthoxylum* spp., insbesondere *Zanthoxylum piperitum*), Spilanthesextrakt (*Spilanthes* spp., insbesondere *Spilanthes acmella*), Chiliextrakt (*Capsicum* spp., insbesondere *Capsicum frutescens*), Paradieskörner-Extrakt (*Aframomum* spp., insbesondere *Aframomum melegueta* [Rose] K. Schum.), Ingwerextrakt (*Zingiber* spp., insbesondere *Zingiber officinale*), Galangaextrakt (*Kaempferia galanga* oder *Alpinia galanga*) und Jaborandi-Extrakt (*Pilocarpus*-Spezies, insbesondere *Pilocarpus jaborandi*).

Die Speichelfluss induzierenden Substanzen können beispielsweise 30 bestimmte ungesättigte Alkamide (z.B. Pellitorine, Spilanthole, Shogaole), Alkaloide (z.B. Pilocarpin), speichelflussfördernde Peptide (z.B. Substanz

- 8 -

P, Tachykinine, Physalaemin), aber auch einfache Fruchtsäuren (z.B. Citronensäure, Weinsäure) sein.

Die Speichelfluss induzierenden pflanzlichen Extrakte können beispielsweise vorgenannte Speichelfluss induzierende Substanzen  
5 enthaltende Pflanzen oder Pflanzenextrakte sein.

Die scharf schmeckenden und /oder Speichelfluss induzierenden pflanzlichen Extrakte können häufig aus den entsprechenden frischen oder getrockneten Pflanzen oder Pflanzenteilen, insbesondere aber aus weißen, grünen oder schwarzen Pfefferkörnern, Wasserpfefferkörnern, Zwiebeln  
10 und Knoblauch, Rettichwurzel, Meerrettich, Senfkörnern, Sonnenhutwurzeln, Bertramwurzel, Pflanzenteilen der *Zanthoxylum*-Arten, Pflanzenteilen der *Spilanthes*-Arten, Chilischoten, Paradieskörnern oder Ingwer- oder Galangawurzeln gewonnen werden. Dabei werden die getrockneten Pflanzenteile, die vorzugsweise vorher zerkleinert wurden,  
15 üblicherweise mit einem für Nahrungs- und Genussmittel geeigneten Lösungsmittel, bei einer Temperatur im Bereich von 0°C bis zum Siedepunkt des jeweiligen Lösungsmittels extrahiert, anschließend filtriert und das Filtrat ganz oder teilweise einengt, vorzugsweise durch Destillation, Gefrier- oder Sprühtrocknung. Der so erhaltene Rohextrakt  
20 kann dann noch weiter aufgearbeitet werden, beispielsweise mit Wasserdampf bei Drücken von 0,01 mbar bis Normaldruck behandelt und/oder in einem für Nahrungs- und Genussmittel geeigneten Lösungsmittel aufgenommen werden. Für Nahrungs- und Genussmittel geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise: Wasser, Ethanol, Methanol,  
25 Propylenglycol, Glycerin, Aceton, Dichlormethan, Diethylether, Hexan, Heptan, Triacetin, ein pflanzliches Öl oder Fett, superkritisches Kohlendioxid oder ein Gemisch der vorgenannten Lösungsmittel.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführung der Erfindung werden die erfindungsgemäß einzusetzenden Alkencarbonsäure-N-alkylamide



(oder deren Mischungen) in Kombination mit einer oder mehreren eine physiologische Kühlwirkung verursachenden Substanzen verwendet.

Als physiologische Kühlwirkung verursachende Substanzen können beispielsweise Menthol und Menthoderivate (z.B. L-Menthol, rac. Menthol)  
5 Mentylether (z.B. (l-Menthoxy)-1,2-propandiol, (l-Menthoxy)-2-methyl-1,2-propandiol, Menthylmethylether), Menthylester (z.B. Menthylacetat, Menthylisobutyrat, Menthylactat, Menthyl-(2-methoxy)acetat, Menthyl-(2-methoxyethoxy)acetat, Menthylpyroglutamat), Menthylcarbonate (z.B. Menthylpropylenglycolcarbonat, Menthylethylenglycolcarbonat,  
10 Menthylglycerincarbonat), die Halbestere von Mentholen mit Dicarbonsäure (z.B. Menthylsuccinat, Menthylglutarat), Menthancarbonsäureamide (z.B. Menthancarbonsäure-N-ethylamid), Menthon und Menthonderivate (z.B. Menthonglycerinketal), 2,3-Dimethyl-2-(2-propyl)-butansäurederivate (z.B. 2,3-Dimethyl-2-(2-propyl)-butansäure-N-methylamid), Isopulegol oder seine  
15 Ester (l-(-)-Isopulegol, l-(-)-Isopulegolacetat), Menthanderivate (z.B. p-Menthan-3,8-diol), Cubebol, Pyrrolidonderivate von Cycloalkyldionderivaten (z.B. 3-Methyl-2(1-pyrrolidiny)-2-cyclopenten-1-on) oder Icilin dienen.

Selbstverständlich können die physiologische Kühlwirkung verursachende Substanzen, soweit sie in der Natur vorkommen, auch in Form eines  
20 Extraktes, eines Destillates, einer Kristallisation oder anderweitig verarbeiteten und/oder aufgereinigten Zubereitung aus natürlichen Quellen, bevorzugt aus natürlich vorkommenden oder gezüchteten Pflanzen oder Pflanzenteilen und/oder pflanzlichen Callus- oder Zellkulturen oder aus fermentativen Prozessen stammen. Beispielsweise  
25 können geeignete Menthol-, Menthon- oder Isopulegol-haltige Zubereitungen und deren Derivate aus einer Vielzahl von *Mentha* spp. durch Wasserdampfdestillation oder andere Destillationsverfahren gewonnen werden.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind der Ernährung oder dem Genuss  
30 dienende Zubereitungen, enthaltend eine (zur Erzielung eines Gefühls von

- 10 -

Schärfe oder Wärme, oder zur Verstärkung oder Imitierung des Geschmacks von Ethanol, oder zur Induzierung des Speichelfusses) wirksame Menge eines Alkencarbonsäure-*N*-alkylamids der Formel (3a) oder (3b) oder einer Mischung aus zwei oder mehr Verbindungen der  
5 Formel (3a) und/oder (3b)

wobei jeweils

$R^1$

und

$R^2$  die oben genannten Bedeutungen haben,

10 und gegebenenfalls andere übliche Grund-, Hilfs- und Zusatzstoffe für Nahrungs- und Genussmittel. Diese Zubereitungen enthalten in der Regel 0,0000001 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,00001 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt aber 0,00001 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, an einem oder mehreren  
15 Alkencarbonsäure-*N*-alkylamiden der Formel (3a) oder (3b). Weitere übliche Grund-, Hilfs- und Zusatzstoffe für Nahrungs- oder Genussmittel können in Mengen von 0,0000001 bis 99,9999999 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, enthalten sein. Ferner können die Zubereitungen Wasser in einer Menge  
20 bis zu 99,9999999 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, enthalten.

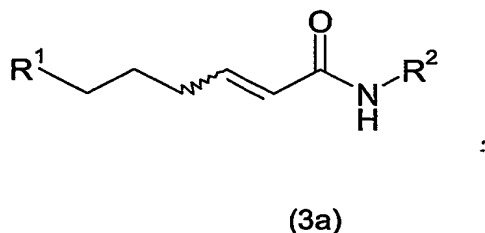
Vorzugsweise umfasst die erfindungsgemäße Zubereitung mindestens eine weitere scharf schmeckende und/oder ein Gefühl von Wärme erzeugende und/oder Speichelfluss induzierende Substanz oder mindestens einen  
25 scharf schmeckenden und/oder Speichelfluss induzierenden pflanzlichen Extrakt. Der Ernährung oder dem Genuss dienende Zubereitungen im Sinne der Erfindung sind z.B. Backwaren (z.B. Brot, Trockenkekse,

- 11 -

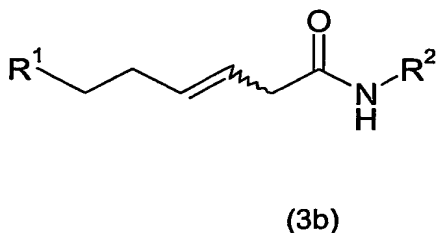
Kuchen, sonstiges Gebäck), Süßwaren (z.B. Schokoladen, Schokoladenriegelprodukte, sonstige Riegelprodukte, Fruchtgummi, Hart- und Weichkaramellen, Kaugummi), alkoholische oder nicht-alkoholische Getränke (z.B. Kaffee, Tee, Wein, weinhaltige Getränke, Bier, bierhaltige  
5 Getränke, Liköre, Schnäpse, Weinbrände, fruchthaltige Limonaden, isotonische Getränke, Erfrischungsgetränke, Nektare, Obst- und Gemüsesäfte, Frucht- oder Gemüsesaftzubereitungen), Instantgetränke (z.B. Instant-Kakao-Getränke, Instant-Tee-Getränke, Instant-Kaffeegetränke), Fleischprodukte (z.B. Schinken, Frischwurst- oder  
10 Rohwurstzubereitungen, gewürzte oder marinierte Frisch- oder Pökelfleischprodukte), Eier oder Eiprodukte (Trockenei, Eiweiß, Eigelb), Getreideprodukte (z.B. Frühstückscerealien, Müsliriegel, vorgegarte Fertigreis-Produkte), Milchprodukte (z.B. Milchgetränke, Milcheis, Joghurt, Kefir, Frischkäse, Weichkäse, Hartkäse, Trockenmilchpulver, Molke, Butter,  
15 Buttermilch), Fruchtzubereitungen (z.B. Konfitüren, Fruchteis, Fruchtsoßen, Fruchtfüllungen), Gemüsezubereitungen (z.B. Ketchup, Soßen, Trockengemüse, Tiefkühlgemüse, vorgegarte Gemüse, eingekochte Gemüse), Knabberartikel (z.B. gebackene oder frittierte Kartoffelchips oder Kartoffelteigprodukte, Extrudate auf Mais- oder Erdnussbasis), Produkte  
20 auf Fett- und Ölbasis oder Emulsionen derselben (z.B. Mayonnaise, Remoulade, Dressings), sonstige Fertiggerichte und Suppen (z.B. Trockensuppen, Instant-Suppen, vorgegarte Suppen), Gewürze, Würzmischungen sowie insbesondere Aufstreuwürzungen (englisch: Seasonings), die beispielsweise im Snackbereich Anwendung finden. Die  
25 Zubereitungen im Sinne der Erfindung können auch als Halbfertigware zur Herstellung weiterer der Ernährung oder dem Genuss dienenden Zubereitungen dienen. Die Zubereitungen im Sinne der Erfindung können auch in Form von Kapseln, Tabletten (nichtüberzogene sowie überzogene Tabletten, z.B. magensaftresistente Überzüge), Dragees, Granulaten,  
30 Pellets, Feststoffmischungen, Dispersionen in flüssigen Phasen, als Emulsionen, als Pulver, als Lösungen, als Pasten oder als andere schluck- oder kaubare Zubereitungen als Nahrungsergänzungsmittel vorliegen.

- 12 -

Besonders vorteilhaft hat sich auch erwiesen, dass die erfindungsgemäß einzusetzenden Alkencarbonsäure-*N*-alkylamide, insbesondere in der bevorzugten Kombination mit scharf schmeckenden pflanzlichen Extrakten, den scharfen Geschmack von Alkohol in alkoholischen Getränken oder Zubereitungen mit alkoholischen Getränken imitieren können und es damit möglich ist, den Alkoholgehalt in alkoholischen Getränken oder in Zubereitungen mit alkoholischen Getränken bei gleichbleibender sensorischer Beurteilung niedriger einzustellen oder ganz zu ersetzen. Eine entsprechende erfindungsgemäße Zubereitung umfasst deshalb eine wirksame Menge an Alkencarbonsäure-*N*-Alkylamid der Formel



oder



15

oder einer Mischung aus zwei oder mehr Verbindungen der Formel (3a) und/oder (3b),

wobei jeweils

- 13 -

R<sup>1</sup> einen Alkylrest darstellt,

und

R<sup>2</sup> einen Niederalkylrest darstellt,

als(i) Scharfstoff und/oder (ii) zur Erzeugung eines Gefühls von Wärme  
5 beim Verzehr unabhängig von der Temperatur des Alkencarbonsäure-N-  
alkylamids und/oder (iii) zur Verstärkung des Geschmacks von Ethanol  
und/oder (iv) zur Imitierung des Geschmacks von Ethanol sowie  
gegebenenfalls eine wirksame Menge (i) einer weiteren scharf  
schmeckenden und/oder wärmeerzeugenden Substanz und/oder (ii) eines  
10 scharf schmeckenden pflanzlichen Extrakts.

Vorzugsweise wird der an den Geschmack von Ethanol erinnernde  
Geschmack dabei wesentlich durch die Menge an Alkencarbonsäure-N-  
Alkylamid(en) bestimmt bestimmt. Ethanol ist in solchen  
erfindungsgemäßen Zubereitungen maximal in einer Menge von 0,5 Gew.-  
15 % vorhanden, wenn eine Alkoholreduktion gegenüber einem in etwa gleich  
schmeckenden Vergleichsprodukt angestrebt ist. Vorzugsweise enthält  
eine solche Zubereitung weniger als 0,1 Gew.-% Ethanol.

Besonders vorteilhaft hat sich auch erwiesen, dass die erfindungsgemäßen  
Alkencarbonsäure-N-alkylamide den scharfen Geschmack von Capsaicin,  
20 Dihydrocapsaicin und Nonivamid imitieren können und es damit möglich ist,  
den Capsaicingehalt in den der Ernährung oder dem Genuss dienenden  
Zubereitungen bei gleichbleibender sensorischer Beurteilung wesentlich  
niedriger einzustellen.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind der Mundhygiene dienende  
25 Zubereitungen, insbesondere Zahnpflegemittel wie Zahnpasten, Zahngel,  
Zahnpulver, Mundwässer, Kaugummis und andere Mundpflegemittel,

- 14 -

enthaltend eine wirksame (siehe dazu oben) Menge eines Alkencarbonsäure-*N*-alkylamids der Formel (3a) oder (3b)

oder eine Mischung aus zwei oder mehr Verbindungen der Formel (3a) und/oder (3b),

5 wobei jeweils

$R^1$

und

$R^2$  die oben angegebene Bedeutung haben

10 und gegebenenfalls andere übliche Grund-, Hilfs- und Zusatzstoffe für solche Zubereitungen. Sie enthalten vorzugsweise 0,0000001 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,00001 bis 1 Gew.-%, insbesondere aber 0,00001 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, an Alkencarbonsäure-*N*-alkylamiden der Formel (3a) oder (3b). Weitere übliche Grund-, Hilfs- und Zusatzstoffe für die der Mundhygiene dienenden  
15 Zubereitungen können in Mengen von 0,0000001 bis 99,9999999 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, enthalten sein. Ferner können die Zubereitungen Wasser in einer Menge bis zu 99,9999999 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, enthalten.

20 Vorzugsweise umfasst die erfindungsgemäße Zubereitung mindestens eine weitere scharf schmeckende und/oder ein Gefühl von Wärme erzeugende und/oder Speichelfluss induzierende Substanz oder mindestens einen scharf schmeckenden und/oder Speichelfluss induzierenden pflanzlichen Extrakt. Zahnpflegemittel, die die erfindungsgemäßen Alkencarbonsäure-*N*-  
25 alkylamide enthalten, bestehen im allgemeinen aus einem abrasiven System (Schleif- oder Poliermittel), wie z.B. Kieselsäuren,

- 15 -

Calciumcarbonaten, Calciumphosphaten, Aluminiumoxiden und/oder Hydroxylapatiten, aus oberflächenaktiven Substanzen, wie z.B. Natriumlaurylsulfat, Natriumlaurylsarcosinat und/oder Cocamidopropylbetain, aus Feuchthaltemitteln, wie z.B. Glycerin und/oder Sorbit, aus Verdickungsmitteln, wie z.B. Carboxymethylcellulose, Polyethylenglycolen, Carrageenananen und/oder Laponiten<sup>®</sup>, aus Süßstoffen, wie z.B. Saccharin, aus Stabilisatoren und aus aktiven Wirkstoffen, wie z.B. Natriumfluorid, Natriummonofluorophosphat, Zinndifluorid, quartären Ammoniumfluoriden, Zinkcitrat, Zinksulfat, Zinnpyrophosphat, Zinndichlorid, Mischungen verschiedener Pyrophosphate, Triclosan, Cetylpyridiniumchlorid, Aluminiumlactat, Kaliumcitrat, Kaliumnitrat, Kaliumchlorid, Strontiumchlorid, Wasserstoffperoxid, Aromen und/oder Natriumbicarbonat.

Kaugummis, welche die erfindungsgemäß einzusetzenden Alkencarbonsäure-N-alkylamide enthalten, bestehen im allgemeinen aus einer Kaugummibase, d.h. einer beim Kauen plastisch werdenden Kaumasse, aus Zuckern verschiedener Arten, Zuckeraustauschstoffen, Süßstoffen, Zuckeralkoholen, Feuchthaltemitteln, Verdickern, Emulgatoren, Aromen und Stabilisatoren.

Bevorzugt können die Alkencarbonsäure-N-alkylamide der Formeln (3a) und/oder (3b) oder erfindungsgemäße Zubereitungen in Aufstreuwürzungen, sogenannten (englisch) Seasonings, eingesetzt werden, um das trockene Mundgefühl, das beim Verzehr von Mais-, Kartoffel- oder Reismehl-Chips und -Snacks entsteht, zu vermeiden und den sensorischen Gesamteindruck zu verbessern.

Bevorzugte Aufstreuwürzungen enthalten z.B. synthetische, natürliche oder naturidentische Aromastoffe sowie Trägerstoffe wie z.B. Maltodextrin, Salze wie z.B. Kochsalz, Gewürze wie z.B. Paprika und Pfeffer, Zuckerstoffe wie z.B. Saccharin und Geschmacksverstärker wie z.B. Mononatriumglutamat und/oder Inosinmonophosphat.

- 16 -

- Die erfindungsgemäßen Zubereitungen, welche ein oder mehrere Alkencarbonsäure-*N*-alkylamide der Formel (3a) oder (3b) umfassen, können hergestellt werden, indem das (die) Alkencarbonsäure-*N*-alkylamid(e) als Substanz, als Lösung oder in Form eines Gemisches mit
- 5 einem festen oder flüssigen Trägerstoff in eine der Ernährung, der Mundhygiene oder dem Genuss dienenden Basis-Zubereitung eingearbeitet wird (werden). Vorteilhafterweise können als Lösung vorliegende erfindungsgemäße Zubereitungen auch durch Sprühtrocknung in eine feste Zubereitung überführt werden.
- 10 Zur Herstellung erfindungsgemäßer Zubereitungen können gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform die Alkencarbonsäure-*N*-alkylamide und gegebenenfalls andere Bestandteile der erfindungsgemäßen Zubereitung auch vorher in Emulsionen, in Liposomen, z.B. ausgehend von Phosphatidylcholin, in Microsphären, in Nanosphären
- 15 oder auch in Kapseln, Granulaten oder Extrudaten aus einer für Lebens- und Genussmittel geeigneten Matrix, z.B. aus Stärke, Stärkederivaten, Cellulose oder Cellulosederivaten (z.B. Hydroxypropylcellulose), anderen Polysacchariden (z.B. Alginat), natürlichen Fetten, natürlichen Wachsen (z.B. Bienenwachs, Carnaubawachs) oder aus Proteinen, z.B. Gelatine,
- 20 eingearbeitet werden. In einem weiteren bevorzugten Herstellungsverfahren werden die Alkencarbonsäure-*N*-alkylamide vorher mit einem oder mehreren geeigneten Komplexbildnern, beispielsweise mit Cyclodextrinen oder Cyclodextrinderivaten, bevorzugt  $\beta$ -Cyclodextrin, komplexiert und in dieser komplexierten Form eingesetzt.
- 25 Besonders bevorzugt ist eine erfindungsgemäße Zubereitung, bei der die Matrix so gewählt wird, dass die Alkencarbonsäure-*N*-alkylamide verzögert von der Matrix freigegeben werden, so dass man eine langanhaltende scharfe oder wärmeerzeugende Wirkung erhält.
- Als andere Bestandteile für die erfindungsgemäßen, der Ernährung oder
- 30 dem Genuss dienenden Zubereitungen können weitere übliche Grund-,



- 17 -

Hilfs- und Zusatzstoffe für Nahrungs- oder Genussmittel verwendet werden, z.B. Wasser, Gemische frischer oder prozessierter, pflanzlicher oder tierischer Grund- oder Rohstoffe (z.B. rohes, gebratenes, getrocknetes, fermentiertes, geräuchertes und/oder gekochtes Fleisch, Ei, Knochen, Knorpel, Fisch, Krusten- und Schalentiere, Gemüse, Früchte, Kräuter, Nüsse, Gemüse- oder Fruchtsäfte oder -pasten oder deren Gemische), verdauliche oder nicht verdauliche Kohlenhydrate (z.B. Saccharose, Maltose, Fructose, Glucose, Dextrine, Amylose, Amylopektin, Inulin, Xylane, Cellulose), Zuckeralkohole (z.B. Sorbit, Mannitol, Xylitol), natürliche oder gehärtete Fette (z.B. Talg, Schmalz, Palmfett, Kokosfett, gehärtetes Pflanzenfett), fette Öle (z.B. Sonnenblumenöl, Erdnussöl, Maiskeimöl, Distelöl, Olivenöl, Walnussöl, Fischöl, Sojaöl, Sesamöl), Fettsäuren oder deren Salze (z.B. Kaliumstearat, Kaliumpalmitat), proteinogene oder nicht-proteinogene Aminosäuren und verwandte Verbindungen (z.B. Taurin, Kreatin, Kreatinin), Peptide, native oder prozessierte Proteine (z.B. Gelatine), Enzyme (z.B. Peptidasen, Glucosidasen, Lipasen), Nukleinsäuren, Nucleotide (Inositolphosphat), geschmacksmodulierende Stoffe (z.B. Natriumglutamat, 2-Phenoxypropionsäure, Hydroxyflavanone gemäß EP 1,258,200), Emulgatoren (z.B. Lecithine, Diacylglycerole), Stabilisatoren (z.B. Carageenan, Alginat, Johannisbrotkernmehl, Guarkernmehl), Konservierungsstoffe (z.B. Benzoesäure, Sorbinsäure), Antioxidantien (z.B. Tocopherol oder dessen Derivate, Ascorbinsäure oder deren Derivate), Chelatoren (z.B. Citronensäure), organische oder anorganische Säuerungsmittel (z.B. Äpfelsäure, Essigsäure, Citronensäure, Weinsäure, Phosphorsäure), Bitterstoffe (z.B. Chinin, Coffein, Limonin), Süßstoffe (z.B. Saccharin, Cyclamat, Aspartam, Neotam, Neohesperidind-hydrochalkon, Tagatose, Sucralose), mineralische Salze (z.B. Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Magnesiumchlorid, Natriumphosphate), die enzymatische Bräunung verhindernde Stoffe (z.B. Sulfit, Ascorbinsäure), etherische Öle, Pflanzenextrakte, natürliche oder synthetische Farbstoffe oder Farbpigmente (z.B. Carotinoide, Flavonoide, Anthocyane, Chlorophyll und deren Derivate), Gewürze, sowie Riechstoffe, synthetische, natürliche oder naturidentische Aroma- und Geschmackstoffe.

- 18 -

Bevorzugt enthalten erfindungsgemäße Zubereitungen auch noch eine Aromakomposition, um den Geschmack und/oder Geruch der Zubereitung abzurunden und zu verfeinern. Geeignete Aromakompositionen enthalten z.B. synthetische, natürliche oder naturidentische Aromastoffe sowie  
5 Riechstoffe, insbesondere aber auch andere scharf schmeckende und/oder wärmeerzeugende Substanzen oder Pflanzenextrakte.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft den Einsatz der erfindungsgemäßen Zubereitungen als Halbfertigwaren, insbesondere mit dem Ziel der Aromatisierung von aus den Halbfertigwaren gefertigten  
10 Fertigwaren.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen, die als Halbfertigwaren dienen, enthalten in der Regel 0,0001 Gew.-% bis 95 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 80 Gew.-%, insbesondere aber 0,01 Gew.-% bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, der erfindungsgemäß zu  
15 verwendenden Alkensäure-N-alkylamiden und ggfs. einen oder mehrere andere Geschmacks- und Aromastoffe, ggfs. auch verschiedene Träger- und Hilfsstoffe oder verschiedene Lösungsmittel.

- 19 -

Insbesondere sind Halbfertigwaren zur Aromatisierung von Fertigwaren bevorzugt, die die erfindungsgemäß zu verwendenden verwendenden Alkensäure-N-alkylamiden (oder deren Mischungen) in Kombination enthalten mit einer oder mehreren scharf schmeckenden und/oder ein  
5 Gefühl von Wärme erzeugenden Substanzen oder (insbesondere) scharf schmeckenden pflanzlichen Extrakten, enthaltend diese Substanzen und/oder in Kombination mit anderen Speichelfluss induzierenden Substanzen oder Pflanzenextrakten, enthaltend diese Substanzen, wobei die Halbfertigwaren auch verschiedene Träger- und Hilfsstoffe und/oder  
10 verschiedene Lösungsmittel beinhalten können.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von 2E-Decensäure-N-isobutylamid und/oder 2E-Decensäure-N-(2-methylbutyl)amid als Mittel zur Speichelförderung.

## Beispiele

### Darstellung der Alkensäure-N-alkylamide

#### Beispiel 1      Darstellung von 2E-Decensäure-N-isobutylamid

56 g 2E-Decensäure wurden in 82 ml Toluol gelöst und bei 20-23 °C mit 44 g Thionylchlorid versetzt. Das Gemisch wurde über Nacht bei 20-23 °C gerührt, dann 1 h auf 40 °C erwärmt und dann das Toluol im Wasserstrahlvakuum bei 40 °C abdestilliert. Von dem rohen 2E-Decensäurechlorid (61 g) wurden 40 g in 40 ml Aceton gelöst und zu einer Lösung von 17 g Isobutylamin in 40 ml Aceton und 100 ml Natronlauge (9,7 g NaOH in Wasser) gegeben. Das ölige Produkt wird abgetrennt und aus Petrolether umkristallisiert, wobei man 20 g Produkt in Form leicht gelblicher Kristallnadeln erhält (Reinheit GC: 96,5 %).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 400 MHz, δ): 6,82 (1H, dt, *J* = 15,2 Hz, *J* = 7,0 Hz, H-3), 5,78 (1H, dt, *J* = 15,2 Hz, *J* = 1,5 Hz, H-2), 5,65 (1H, bs, NH), 3,14 (2H, dd, *J* = 6,85 Hz, *J* = 6,17 Hz, H-1'), 2,16 (2H, m, *J* = 7 Hz, *J* = 1,5 Hz, H-4), 1,80 (1H, m, *J* = 6,75 Hz, H-2'), 1,44 (2H, m, *J* = 7,19 Hz, H-5), 1,34–1,23 (8H, m, H-6, H-7, H-8, H-9), 0,92 (6H, d, *J* = 6,78 Hz, H-3'), 0,88 (3H, t, *J* = 6,82 Hz, H-10) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 100 MHz, δ): 165,80 (C, C-1), 144,38 (CH, C-3), 123,32 (CH, C-2), 46,75 (CH<sub>2</sub>, C-1'), 31,98 (CH<sub>2</sub>, C-4), 31,70 (CH<sub>2</sub>, C-8), 29,11 (CH<sub>2</sub>), 29,04 (CH<sub>2</sub>), 28,54 (CH, C-2'), 28,25 (CH<sub>2</sub>), 22,59 (CH<sub>2</sub>), 20,10 (2 CH<sub>3</sub>, C-3'), 14,05 (CH<sub>3</sub>, C-10) ppm.

#### Beispiel 2      Darstellung von 2E-Decensäure-N- (2-methylbutyl)amid

Analog zu Beispiel 1 wurde ausgehend von 2E-Decensäure und 2-Methylbutylamin das 2E-Decensäure-N-(2-methylbutyl)amid hergestellt (Reinheit GC: 94,2 %).

- 21 -

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 400 MHz, δ): 6,83 (1H, dt, 15,2 Hz, 6,9 Hz, H-3), 5,76 (1H, dt, 15,3 Hz, 1,5 Hz, H-2), 5,45 (1H, bs, NH), 3,27 (1H, dt, 13,4 Hz, 6,1 Hz, H-1'), 3,13 (1H, ddd, 13,4 Hz, 7,2 Hz, 6,1 Hz, H-1'), 2,17 (2H, ddd, 7,1 Hz, 7,1 Hz, 1,6 Hz, H-4), 1,58 (1H, m, 6,7 Hz, H-2'), 1,48 – 1,35 (2H, m), 1,35 – 1,23 (8H, m), 1,16 (1H, m, H-3'), 0,91 (3H, t, 7,4 Hz, H-4'), 0,906 (3H, d, 6,8 Hz, H-5'), 0,88 (3H, t, 6,8 Hz, H-10) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 100 MHz, δ): 166,17 (C, C-1), 144,80 (CH, C-3), 123,57 (CH, C-2), 45,11 (CH<sub>2</sub>, C-1'), 35,02 (CH<sub>2</sub>, C-2'), 32,04 (CH<sub>2</sub>, C-4), 31,77 (CH<sub>2</sub>, C-8), 29,16 (CH<sub>2</sub>, C-5,6 oder 7), 29,10 (CH<sub>2</sub>, C-5,6 oder 7), 28,29 (CH<sub>2</sub>, C-5,6 oder 7), 27,03 (CH<sub>2</sub>, C-3'), 22,64 (CH<sub>2</sub>, C-9), 17,19 (CH<sub>3</sub>, C-5'), 14,08 (CH<sub>3</sub>, C-10), 11,28 (CH<sub>3</sub>, C-4') ppm.

### Beispiel 3     Darstellung von 3*E*-Nonensäure-*N*-isobutylamid

2,5 g 3*E*-Nonensäure und 1,84 g *N*-Hydroxysuccinimid wurden in 20 ml 1,4-Dioxan gelöst und eine Lösung von 3,30 g *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid zudosiert. Die trübe werdende Mischung wird bei 20-23 °C über Nacht gerührt und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum bis zur Trockene eingedampft (4,2 g, gelbes Öl). Das Rohprodukt wird in 50 Chloroform gelöst und eine Mischung von 1,8 ml Isobutylamin und 5 ml Triethylamin zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei 20-23 °C noch 4 h gerührt, mit 25 ml 10 % HCl angesäuert, mit 25 ml 10 % Natriumcarbonatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Man erhält 3,33 g eines gelblichen Öls (Reinheit GC: 96,2 % Hauptprodukt, 2*E*-Isomer 2,5 %).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 400 MHz, δ): 6,02 (1H, bs), 5,63 (1H, dtt, *J* = 15,24 Hz, *J* = 6,5 Hz, *J* = 1,10 Hz, H-4), 5,53 (1H, dtt, *J* = 15,27 Hz, *J* = 6,83 Hz, *J* = 1,15 Hz, H-3), 3,07 (2H, dd, *J* = 6,82 Hz, *J* = 5,98 Hz, H-1'), 2,94 (2H, dd, *J* = 6,8 Hz, *J* = 1,10 Hz, H-2), 2,05 (2H, td, *J* = 7,05 Hz, *J* = 0,97 Hz, H-5), 1,77 (1H, m, *J* = 6,73 Hz, H-2'), 1,43 – 1,23 (6H, m, H-6, H-7, H-8), 0,90 (6H, d, *J* = 6,7 Hz, H-3'), 0,88 (3H, t, *J* = 6,95 Hz, H-9) ppm.

Beispiel 4      Darstellung von 3E-Decensäure-N-isobutylamid

2,72 g 3E-Decensäure und 1,84 g N-Hydroxysuccinimid wurden in 20 ml 1,4-Dioxan gelöst und eine Lösung von 3,30 g N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid zudosiert. Die trübe werdende Mischung wird bei  
5 20-23 °C über Nacht gerührt und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum bis zur Trockene eingedampft (gelbes Öl). Das Rohprodukt wird in 50 Chloroform gelöst und eine Mischung von 1,8 ml Isobutylamin und 5 ml Triethylamin zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei 20-23 °C noch 4 h gerührt, mit 25 ml 10 % HCl angesäuert, mit 25 ml 10 % Natriumcarbonatlösung  
10 gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Man erhält ca. 3 g eines gelblichen Öls, das durch Chromatographie an Kieselgel 60 mit dem Eluenten n.-Hexan/Essigsäureethylester aufgereinigt wurde.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 400 MHz, δ): 5,70 (1H, bs), 5,64 (1H, dtt, J = 15,2 Hz, J = 6,6 Hz, J = 1 Hz, H-4), 5,52 (1H, dtt, J = 15,2 Hz, J = 7 Hz, J = 1 Hz, H-3),  
15 3,07 (2H, dd, J = 6,9 Hz, J = 6,1 Hz, H-1'), 2,95 (2H, dd, J = 7 Hz, J = 1 Hz, H-2), 2,02 (2H, td, J = 7 Hz, J = 1 Hz, H-5), 1,72 (1H, m, J = 6,7 Hz, H-2'), 1,43 – 1,23 (8H, m, H-6, H-7, H-8, H-9), 0,86 (6H, d, J = 6,7 Hz, H-3'), 0,85 (3H, t, J = 7 Hz, H-10) ppm.

20 <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 100 MHz, δ): 171,32 (C, C-1), 136,85 (CH, C-4), 122,70 (CH, C-3), 46,83 (CH<sub>2</sub>, C-1'), 40,65 (CH<sub>2</sub>, C-2), 32,57 (CH<sub>2</sub>, C-5), 31,70 (CH<sub>2</sub>, C-8), 29,20 (CH<sub>2</sub>, C-6), 28,87 (CH<sub>2</sub>, C-7), 28,46 (CH, C-2'), 20,04 (2 CH<sub>3</sub>, C-3'), 14,09 (CH<sub>3</sub>, C-10) ppm.

Beispiel 5      Sensorische Bewertung

25 Die zu verkostende Substanz (siehe unten) wurde in Ethanol gelöst und die ethanolische Lösung dann mit 11 %iger Zuckerlösung verdünnt (Endkonzentration: c). Zur Verkostung wurden jeweils ca. 5 ml der Zuckerlösung heruntergeschluckt. Wenn der Schwellenwert der Substanz

- 23 -

bekannt war, wurde für die Verkostung ein Wert knapp über dem Schwellenwert gewählt. Eine Gruppe von 6 - 8 Prüfern hat die Lösungen verkostet.

a) Profil 2*E*-Decensäure-*N*-isobutylamid (Beispiel 1):

- 5    c = 10 ppm: leicht scharf, betäubend, Wärmegefühl, speichelfördernd; leicht krautig, Citrus-artig, kribbelnd, Ingwer-artig

b) Profil 2*E*-Decensäure-*N*-(2-methylbutyl)amid (Beispiel 2):

c = 10 ppm: leicht scharf, speichelfördernd, kribbelnd, leichtes Wärmegefühl

- 10    c) Profil 3*E*-Nonensäure-*N*-isobutylamid (Beispiel 3):

c = 10 ppm: anästhesierend, Schärfe baut sich auf, Eindruck nach süßer Mandel, leicht bitter

d) Profil 3*E*-Decensäure-*N*-isobutylamid (Beispiel 4):

- 15    c = 10 ppm: kratzende Schärfe, baut sich langsam im Rachen auf, leicht bitter

### Vergleichsbeispiele

e) Profil Dihydrocapsaicin:

c = 100 ppb: leicht verzögert einsetzende Wirkung im Rachenraum, aggressiv, brennende Schärfe (Chili, leichte Wärmeentwicklung)

- 20    f) Profil 2*E*,4*E*-Decadiensäure-*N*-isobutylamid (trans-Pellitorin)

- 24 -

c = 10 ppm: speichelfördernd, fettig, fruchtig, leicht kribbelnd, schwach scharf

Beispiel 6 Anwendung in einem Apfelschnaps als Alkohol-Geschmacksverstärker

5 Standardzubereitung mit 20 Vol% Ethanol:

20 l Ethanol 96 Vol.-%

5,2 l Aroma (Natürliches Apfel-Fruchtsaft-Likör-Aroma, 15 % Vol.)

27 kg Zuckersirup

1 kg Citronensäure-Monohydrat

10 Auffüllen mit Wasser, demineralisiert auf 100 l; Gesamtmenge 100 l

Reduzierte Zubereitung mit Alkohol-Geschmacksverstärker

14,90 l Ethanol 96 Vol.-%

5,2 l Aroma (Natürliches Apfel-Fruchtsaft-Likör-Aroma, 15 % Vol.,  
enthält 0,01 Gew.-% 2E-Decensäure-N-isobutylamid)

15 27 kg Zuckersirup

1 kg Citronensäure-Monohydrat

Auffüllen mit Wasser, demineralisiert auf 100 l; Gesamtmenge 100 l

Die beiden Zubereitungen sind sensorisch nahezu identisch.



- 25 -

Beispiel 7 Anwendung in Kombination mit einem scharfen  
Pflanzenextrakt als Alkohol-Geschmacksverstärker

Standardzubereitung mit 20 Vol% Ethanol:

	20 l	Ethanol 96 Vol.-%
5	5,2 l	Aroma (Natürliches Apfel-Fruchtsaft-Likör-Aroma, 15 % Vol.)
	27 kg	Zuckersirup
	1 kg	Citronensäure-Monohydrat

Auffüllen mit Wasser, demineralisiert auf 100 l; Gesamtmenge 100 l

Reduzierte Zubereitung mit Alkohol-Geschmacksverstärker

10	14,90 l	Ethanol 96 Vol.-%
	5,2 l	Aroma (Natürliches Apfel-Fruchtsaft-Likör-Aroma, 15 % Vol., enthält 0,0025 Gew.-% 2E-Decensäure-N-isobutylamid und 0,0075 Gew.-% Paradieskörnerextrakt)
	27 kg	Zuckersirup
15	1 kg	Citronensäure-Monohydrat

Auffüllen mit Wasser, demineralisiert auf 100 l; Gesamtmenge 100 l

Die beiden Zubereitungen sind sensorisch nahezu identisch.

- 26 -

Beispiel 8      Anwendung in einer alkoholfreien Zubereitung als Alkohol-  
Imitat

Standardzubereitung mit Alkohol (5,5 % Vol. Alkohol):

	4,06 g	Ethanol absolut, p.A.
5	20 g	Invertzuckersirup 66,5 % Trockensubstanz
	75,94 g	Leitungswasser

Zubereitung ohne Alkohol:

	20 g	Invertzuckersirup 66,5 % Trockensubstanz
10	80 g	Leitungswasser

20 ppm bez. auf Gesamtzubereitung 2*E*-Decensäure-*N*-isobutylamid aus  
Beispiel 1

Für die einzelnen Zubereitungen werden alle Zutaten gemischt und das  
Aroma zuletzt dosiert.

- 15 Verkostung: die Zubereitung ohne Alkohol weist einen  
Alkoholschärfecharakter auf, der mit der Standardzubereitung (5,5 % Vol.)  
gut übereinstimmt.

- 27 -

Beispiel 9 Anwendung in einer alkoholfreien Zubereitung als Alkohol-  
Imitat zusammen mit einem scharfen Pflanzenextrakt

Standardzubereitung mit Alkohol (5,5 % Vol. Alkohol):

4,06 g Ethanol absolut, p.A.

5 20 g Invertzuckersirup 66,5 % Trockensubstanz

75,94 g Leitungswasser

Zubereitung ohne Alkohol:

20 g Invertzuckersirup 66,5 % Trockensubstanz

80 g Leitungswasser

10 20 ppm bez. auf Gesamtzubereitung 2*E*-Decensäure-*N*-isobutylamid aus  
Beispiel 1

0,3 g Paradieskörner-Extrakt

Für die einzelnen Zubereitungen werden alle Zutaten gemischt und das  
Aroma zuletzt dosiert.

15 Verkostung: auch hier zeigt die Zubereitung ohne Ethanol einen  
Alkoholschärfecharakter auf, der mit der Standardzubereitung (5,5 % Vol.)  
sehr gut übereinstimmt.

Beispiel 10 Anwendung in einer Zahnpasta als Aromastoff

Teil	Inhaltsstoff	Einsatz in Gew.-%
A	demineralisiertes Wasser	22,00
	Sorbitol (70%)	45,00
	Solbrol® M, Natriumsalz (Bayer AG, p-Hydroxybenzoesäurealkylester)	0,15
	Trinatriumphosphat	0,10
	Saccharin, 450 fach	0,20
	Natriummonofluorophosphat	1,12
	Polyethylenglycol 1500	5,00
B	Sident 9 (abrasives Siliciumdioxid)	10,00
	Sident 22 S (verdickendes Siliciumdioxid)	8,00
	Natriumcarboxymethylcellulose	0,90
	Titandioxid	0,50
C	demineralisiertes Wasser	4,53
	Natriumlaurylsulfat	1,50
D	Aroma, enthaltend 0,1 % 2E-Decensäure-N-isobutylamid	1

- 29 -

- Die Inhaltsstoffe der Teile A und B werden jeweils für sich vorgemischt und zusammen unter Vakuum bei 25 – 30°C 30 min gut verrührt. Teil C wird vorgemischt und zu A und B gegeben; D wird hinzugefügt und die Mischung unter Vakuum bei 25 – 30°C 30 min gut verrührt. Nach
- 5 Entspannung ist die Zahnpasta fertig und kann abgefüllt werden.

Beispiel 11 Anwendung in einem zuckerfreien Kaugummi als Aromastoff

Teil	Inhaltsstoff	Einsatz in Gew.-%
A	Kaugummibase, Company „Jagum T“	30,00
B	Sorbit, pulverisiert	39,00
	Isomalt® (Palatinit GmbH)	9,50
	Xylit	2,00
	Mannit	3,00
	Aspartam®	0,10
	Acesulfam® K	0,10
	Emulgum® (Colloides Naturels, Inc.)	0,30
C	Sorbitol, 70%	14,00
	Glycerin	1,00
D	Aroma, enthaltend 0,1 % 2E-Decensäure-N-isobutylamid	1

- 30 -

Teile A bis D werden gemischt und intensiv geknetet. Die Rohmasse kann z.B. in Form von dünnen Streifen zu verzehrsfertigen Kaugummi verarbeitet werden.

Beispiel 12 Anwendung in einem Mundwasser als Aromastoff

Teil	Inhaltsstoff	Gehalt (%)
A	Ethanol	10,00
	Cremophor® CO 40 (BASF, Detergenz)	1,00
	Benzoessäure	0,12
	Aroma, enthaltend 0,4 % 2E-Decensäure-N-isobutylamid	0,25
B	demineralisiertes Wasser	83,46
	Sorbitol, 70%	5,00
	Natriumsaccharin 450	0,07
	L-Blue 5000 e.c., 1% in Wasser (Farbstoff)	0,10

5

Die Inhaltsstoffe der Teile A und B werden jeweils für sich gemischt. Teil B wird langsam in Teil A eingerührt, bis die Mischung homogen ist.

Beispiel 13 Anwendung in einer Aufstreuwürze für frittiertes Knabbergebäck

10 100 g nicht gewürzte Tortilla Chips werden mit einer Mischung aus 7 g Käse-Trockenaroma für Snacks und 0,07 g 2E-Decensäure-N-isobutylamid überstreut.

- 31 -

Beispiel 14 Anwendung in einer Kekscremefüllung

100 g Standard-Cremefüllung werden mit 0,4 g Erdbeer-Aroma und 0,1 g 2*E*-Decensäure-*N*-isobutylamid intensiv vermischt.

Beispiel 15 Anwendung in einer Hartkaramelle als Aromastoff

Inhaltsstoff	Gehalt (%)
Saccharose	57,00 %
Glucosesirup	29,00 %
Wasser	13,82 %
Aroma (enthaltend 50 % Menthol und 50 % Pfefferminzöl)	0,1 %
ethanolische Lösung, enthaltend 1 % 2 <i>E</i> -Decensäure- <i>N</i> -isobutylamid	0,08 %

5

Saccharose wird in Wasser bei 115 °C gelöst. Das Glucosesirup wird zugegeben und die Mischung auf 140°C gebracht. Das Aroma und die ethanolische Lösung werden zugegeben und nach dem Durchmischen mit einer Temperatur von 130 – 135 °C in Formen gegossen und darin

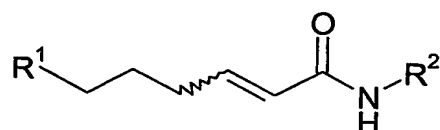
10

erstarren gelassen.

- 32 -

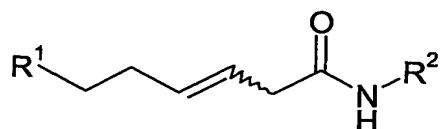
Ansprüche

1. Verwendung eines Alkencarbonsäure-*N*-alkylamids der Formel



(3a)

5 oder



(3b)

oder einer Mischung aus zwei oder mehr Verbindungen der Formel (3a) und/oder (3b),

10 wobei jeweils

R¹ einen Alkylrest darstellt,

und

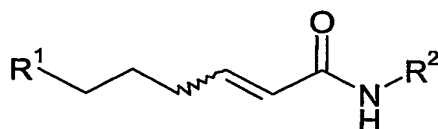
R² einen Niederalkylrest darstellt,



- 33 -

5 als(i) Scharfstoff und/oder (ii) zur Erzeugung eines Gefühls von Wärme beim Verzehr unabhängig von der Temperatur des Alkencarbonsäure-N-alkylamids und/oder (iii) zur Verstärkung des Geschmacks von Ethanol und/oder (iv) zur Imitierung des Geschmacks von Ethanol und/oder (v) zur Induzierung des Speichelflusses.

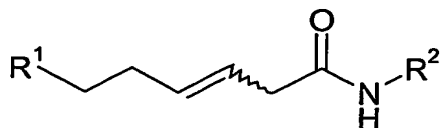
2. Verwendung nach Anspruch 1 in einer der Ernährung oder dem Genuss dienenden Zubereitung.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2 in einer der Mundhygiene dienenden Zubereitung.
- 10 4. Der Ernährung, der Mundhygiene oder dem Genuss dienende oder kosmetische oder dermatologische Zubereitung, umfassend eine wirksame Menge an Alkencarbonsäure-N-alkylamid der Formel



(3a)

15

oder



(3b)

- 34 -

oder einer Mischung aus zwei oder mehr Verbindungen der Formel (3a) und/oder (3b),

wobei jeweils

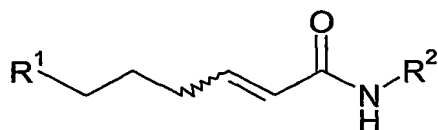
R<sup>1</sup> einen Alkylrest darstellt,

5 und

R<sup>2</sup> einen Niederalkylrest darstellt.

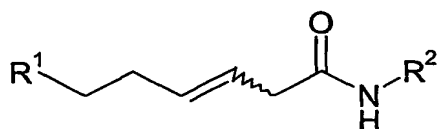
5. Zubereitung nach Anspruch 4, umfassend mindestens eine weitere scharf schmeckende und/oder ein Gefühl von Wärme erzeugende und/oder Speichelfluss induzierende Substanz.
- 10 6. Zubereitung nach Anspruch 4 oder 5, umfassend mindestens einen scharf schmeckenden und/oder Speichelfluss induzierenden pflanzlichen Extrakt.
7. Zubereitung nach einem der Ansprüche 4 bis 6, umfassend mindestens eine eine physiologische Kühlwirkung verursachende Substanz.
- 15 8. Als Halbfertigware vorliegende Zubereitung nach einem der Ansprüche 4 bis 7.
9. Als Riech-, Aroma- oder Geschmacksstoffkompositionen oder Würzmischung vorliegende Zubereitung nach mindestens einem der Ansprüche 4 bis 8.
- 20 10. Zubereitung mit einem an den Geschmack von Ethanol erinnernden Geschmack, umfassend eine wirksame Menge an Alkencarbonsäure-N-Alkylamid der Formel

- 35 -



(3a)

oder



(3b)

5

oder einer Mischung aus zwei oder mehr Verbindungen der Formel (3a) und/oder (3b),

wobei jeweils

R<sup>1</sup> einen Alkylrest darstellt,

10

und

R<sup>2</sup> einen Niederalkylrest darstellt,

15

als (i) Scharfstoff und/oder (ii) zur Erzeugung eines Gefühls von Wärme beim Verzehr unabhängig von der Temperatur des Alkencarbonsäure-N-alkylamids und/oder (iii) zur Verstärkung des Geschmacks von Ethanol und/oder (iv) zur Imitierung des Geschmacks von Ethanol und/oder (v) zur Induzierung von

- 36 -

5 Speichelfluss sowie gegebenenfalls eine wirksame Menge (i) einer weiteren scharf schmeckenden und/oder wärmeerzeugenden und/oder Speichelfluss induzierenden Substanz und/oder (ii) eines scharf schmeckenden und/oder Speichelfluss induzierenden pflanzlichen Extrakts.

11. Zubereitung nach Anspruch 10, wobei der an den Geschmack von Ethanol erinnernde Geschmack wesentlich durch die Menge an Alkencarbonsäure-N-Alkylamid(en) bestimmt wird.
- 10 12. Zubereitung nach Anspruch 10 oder 11, wobei Ethanol maximal in einer Menge von 0,5 Gew.-% vorhanden ist, bezogen auf die Gesamtmasse der Zubereitung.
13. Verwendung von 2E-Decensäure-N-isobutylamid und/oder 2E-Decensäure-N-(2-methylbutyl)amid als Mittel zur Speichelförderung.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/052683

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C231/02 A23L1/226 A61K7/46 C12G3/04 C12G3/06  
A23G3/30 A61K7/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C12G A23G A61K A23L C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, FSTA, BIOSIS

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 102 22 883 A1 (HAARMANN & REIMER GMBH) 10 July 2003 (2003-07-10)	1-12
A	-----	13
A	WO 03/070713 A (COUNCIL OF SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH; TANEJA, SUBHASH, CHANDR) 28 August 2003 (2003-08-28) claims 1-3	1-13
A	NOBUJI NAKATANI ET AL: "Chemical constituents of peppers (piper spp.) and application to food preservation: Naturally occurring antioxidative compounds" ENVIRONMENTAL HEALTH PERSPECTIVES, XX, XX, vol. 67, 1986, pages 135-142, XP000925839 ISSN: 0091-6765 figure 3	1-13
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 February 2005

Date of mailing of the international search report

02/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Koch, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/052683

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	DE 102 26 942 A1 (SYMRISE GMBH & CO. KG) 24 December 2003 (2003-12-24) paragraphs '0001!, '0035!, '0036!, '0042!; claims 6,10 -----	1-12
P,X	DE 102 27 462 A1 (SYMRISE GMBH & CO KG 'DE!) 8 January 2004 (2004-01-08) paragraphs '0015!, '0017!, '0018!, '0024!, '0026! -----	1-6,8-11
P,X	DE 102 53 331 A1 (SYMRISE GMBH & CO. KG) 3 June 2004 (2004-06-03) paragraphs '0011!, '0012!, '0029!, '0036! -----	1-6,8-10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/052683

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10222883	A1	10-07-2003	CA 2415121 A1	27-06-2003
			EP 1323356 A2	02-07-2003
			JP 2003238987 A	27-08-2003
			MX PA02012716 A	03-07-2003
			US 2003152682 A1	14-08-2003
WO 03070713	A	28-08-2003	US 2003161860 A1	28-08-2003
			WO 03070713 A1	28-08-2003
			AU 2002234820 A1	09-09-2003
			EP 1478632 A1	24-11-2004
DE 10226942	A1	24-12-2003	WO 03106404 A1	24-12-2003
DE 10227462	A1	08-01-2004	WO 2004000787 A2	31-12-2003
DE 10253331	A1	03-06-2004	WO 2004043906 A2	27-05-2004
			US 2004241312 A1	02-12-2004

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/052683

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C231/02 A23L1/226 A61K7/46 C12G3/04 C12G3/06  
A23G3/30 A61K7/16

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C12G A23G A61K A23L C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, FSTA, BIOSIS

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 102 22 883 A1 (HAARMANN & REIMER GMBH) 10. Juli 2003 (2003-07-10)	1-12
A	-----	13
A	WO 03/070713 A (COUNCIL OF SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH; TANEJA, SUBHASH, CHANDR) 28. August 2003 (2003-08-28) Ansprüche 1-3	1-13
A	NOBUJI NAKATANI ET AL: "Chemical constituents of peppers (piper spp.) and application to food preservation: Naturally occurring antioxidative compounds" ENVIRONMENTAL HEALTH PERSPECTIVES, XX, XX, Bd. 67, 1986, Seiten 135-142, XP000925839 ISSN: 0091-6765 Abbildung 3	1-13
	----- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Februar 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/03/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Koch, J



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	DE 102 26 942 A1 (SYMRISE GMBH & CO. KG) 24. Dezember 2003 (2003-12-24) Absätze '0001!, '0035!, '0036!, '0042!; Ansprüche 6,10	1-12
P,X	DE 102 27 462 A1 (SYMRISE GMBH & CO KG 'DE!) 8. Januar 2004 (2004-01-08) Absätze '0015!, '0017!, '0018!, '0024!, '0026!	1-6,8-11
P,X	DE 102 53 331 A1 (SYMRISE GMBH & CO. KG) 3. Juni 2004 (2004-06-03) Absätze '0011!, '0012!, '0029!, '0036!	1-6,8-10

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10222883 A1	10-07-2003	CA 2415121 A1	27-06-2003
		EP 1323356 A2	02-07-2003
		JP 2003238987 A	27-08-2003
		MX PA02012716 A	03-07-2003
		US 2003152682 A1	14-08-2003
WO 03070713 A	28-08-2003	US 2003161860 A1	28-08-2003
		WO 03070713 A1	28-08-2003
		AU 2002234820 A1	09-09-2003
		EP 1478632 A1	24-11-2004
DE 10226942 A1	24-12-2003	WO 03106404 A1	24-12-2003
DE 10227462 A1	08-01-2004	WO 2004000787 A2	31-12-2003
DE 10253331 A1	03-06-2004	WO 2004043906 A2	27-05-2004
		US 2004241312 A1	02-12-2004

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**